

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-359853

(43)Date of publication of application : 24.12.2004

(51)Int.Cl.

C08G 59/40

B32B 15/08

H05K 3/46

(21)Application number : 2003-160812

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 05.06.2003

(72)Inventor : ARAI MASATAKA
HOZUMI TAKESHI
BABA TAKAYUKI
YOSHIDA TATSUHIRO

(54) RESIN COMPOSITION, RESIN-LAMINATED METALLIC FOIL AND MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition having excellent flame retardance without using a halogen compound and a phosphorus compound and having high heat resistance and low coefficient of thermal expansion, a resin-laminated metallic foil and a multilayer printed wiring board.

SOLUTION: The resin composition is used for forming an insulating layer of a resin-coated metallic foil and comprises a cyanate resin and/or its prepolymer, an epoxy resin not substantially containing a halogen atom, an imidazole compound and an inorganic filler. The resin-laminated metallic foil is obtained by laminating the resin composition to a metallic foil. The multilayer printed wiring board is obtained by superposing the resin-laminated metallic foil to one surface or both surfaces of an inner layer circuit board and heating and pressurizing the circuit board.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-359853

(P2004-359853A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 59/40	C O 8 G 59/40	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08	B 3 2 B 15/08	S 4 J 0 3 6
H O 5 K 3/46	B 3 2 B 15/08	T 5 E 3 4 6
	H O 5 K 3/46	G
	H O 5 K 3/46	T
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 12 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-160812 (P2003-160812)	(71) 出願人	000002141
(22) 出願日	平成15年6月5日 (2003.6.5)		住友ベークライト株式会社
			東京都品川区東品川2丁目5番8号
		(72) 発明者	新井 政貴
			東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
			ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	八月朔日 猛
			東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
			ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	馬場 孝幸
			東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
			ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	吉田 達弘
			東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
			ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、樹脂付き金属箔および多層プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、ハロゲン化合物およびリン化合物を使用せずに優れた難燃性を有し、高耐熱性、低膨張率である樹脂組成物、樹脂付き金属箔および多層プリント配線板を提供することである。

【解決手段】本発明の樹脂組成物は、樹脂付き金属箔の絶縁層を形成するために用いる樹脂組成物であって、シアネート樹脂および／またはそのプレポリマーと、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂と、イミダゾール化合物と、無機充填材とを含有することを特徴とするものである。また、本発明の樹脂付き金属箔は、上述の樹脂組成物を金属箔に積層して得られることを特徴とするものである。また、本発明の多層プリント配線板は、上述の樹脂付き金属箔を内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱、加圧してなることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂付き金属箔の樹脂層を形成するために用いる樹脂組成物であって、シアネート樹脂および／またはそのプレポリマーと、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂と、イミダゾール化合物と、無機充填材とを含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

前記シアネート樹脂は、ノボラック型シアネート樹脂である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

前記エポキシ樹脂の含有量は、樹脂組成物全体の 5 ～ 60 重量 % である請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記エポキシ樹脂は、第 1 のエポキシ樹脂と、第 1 のエポキシ樹脂より重量平均分子量の高い第 2 のエポキシ樹脂との混合物である請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

前記第 1 のエポキシ樹脂は、アリールアルキレン型エポキシ樹脂である請求項 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記第 2 のエポキシ樹脂の重量平均分子量は、5,000 以上である請求項 4 または 5 に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

前記イミダゾール化合物は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびヒドロキシアルキル基の中から選ばれる官能基を 2 個以上有しているイミダゾール化合物である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

前記無機充填材の含有量は、樹脂組成物全体の 30 ～ 70 重量 % である請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の樹脂組成物を金属箔に積層して得られることを特徴とする樹脂付き金属箔。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の樹脂付き金属箔を内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱、加圧してなることを特徴とする多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂組成物、樹脂付き金属箔および多層プリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の高機能化等の要求に伴い、電子部品の高密度集積化、更には高密度実装化等が進んでおり、これらに使用される高密度実装対応のプリント配線板等は、従来にも増して、小型化かつ高密度化が進んでいる。このプリント配線板等の高密度化への対応として、ビルドアップ多層配線板が多く採用されている（例えば特許文献 1 参照）。

【0003】

一般的なビルドアップ配線板は、樹脂のみで構成される 100 μ m 厚さ以下の絶縁層と導体とを積み重ねながら成形する。また、層間接続方法としては、従来のドリル加工に代わって、レーザー法、フォト法等が挙げられる。これらの方法は、小径のビアホールを自由に配置することで高密度化を達成するものであり、各々の方法に対応した各種ビルドアップ

10

20

30

40

50

プ用層間絶縁材料が提案されている。

しかし、ビルドアップ多層配線板による方法では、微細なビアにより層間接続されるので接続強度が低下し、場合によっては熱衝撃を受けると絶縁樹脂と銅の熱膨張差から発生する応力によりクラックや断線するという問題点があった。

【0004】

更に、これらのビルドアップ多層配線板には難燃性が求められることが多い。従来、難燃性を付与するため、エポキシ樹脂においては臭素化エポキシなどのハロゲン系難燃剤を用いることが一般的であった。しかし、ハロゲン含有化合物からダイオキシンが発生するおそれがあることから、昨今の環境問題の深刻化とともに、ハロゲン系難燃剤を使用することが回避されるようになり、広く産業界にハロゲンフリーの難燃化システムが求められるようになった。このような時代の要求によってリン系難燃剤が脚光を浴び、リン酸エステル等が検討されたが、これらの従来のリン系難燃剤は加水分解しやすく樹脂との反応に乏しいため、半田耐熱性の低下、ガラス転移温度の低下といった問題があった。

10

【0005】

【特許文献1】

特開平7-106767号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ハロゲン化合物およびリン化合物を使用せずに優れた難燃性を有し、冷熱サイクル等の熱衝撃試験で剥離、クラックの発生しない高耐熱性、低熱膨張率を有する樹脂組成物、樹脂付き金属箔および多層プリント配線板を提供することである。

20

【0007】

【課題を解決するための手段】

このような目的は、(1)～(8)に記載の本発明により達成される。

(1) 樹脂付き金属箔の樹脂層を形成するために用いる樹脂組成物であって、シアネート樹脂および／またはそのプレポリマーと、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂と、イミダゾール化合物と、無機充填材とを含有することを特徴とする樹脂組成物。

(2) 前記シアネート樹脂は、ノボラック型シアネート樹脂である上記(1)に記載の樹脂組成物。

(3) 前記エポキシ樹脂の含有量は、樹脂組成物全体の5～60重量%である上記(1)または(2)に記載の樹脂組成物。

30

(4) 前記エポキシ樹脂は、第1のエポキシ樹脂と、第1のエポキシ樹脂より重量平均分子量の高い第2のエポキシ樹脂との混合物である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(5) 前記第1のエポキシ樹脂は、アリーラルキレン型エポキシ樹脂である上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(6) 前記第2のエポキシ樹脂の重量平均分子量は、5,000以上である上記(4)ないし(5)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(7) 前記イミダゾール化合物は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシアルキル基およびシアノアルキル基の中から選ばれる官能基を2個以上有しているイミダゾール化合物である上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の樹脂組成物。

40

(8) 前記無機充填材の含有量は、樹脂組成物全体の30～70重量%である上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(9) 上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の樹脂組成物を金属箔に積層して得られることを特徴とする樹脂付き金属箔。

(10) 上記(9)に記載の樹脂付き金属箔を内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱、加圧してなることを特徴とする多層プリント配線板。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の樹脂組成物、樹脂付き金属箔および多層プリント配線板について詳細に説

50

明する。

本発明の樹脂組成物は、樹脂付き金属箔の樹脂層を形成するために用いる樹脂組成物であって、シアネート樹脂および／またはそのプレポリマーと、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂と、イミダゾール化合物と、無機充填材とを含有することを特徴とするものである。

また、本発明の樹脂付き金属箔は、上述の樹脂組成物を金属箔に積層して得られることを特徴とするものである。

また、本発明の多層プリント配線板は、上述の樹脂付き金属箔を内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱、加圧してなることを特徴とするものである。

【0009】

以下、樹脂組成物について説明する。

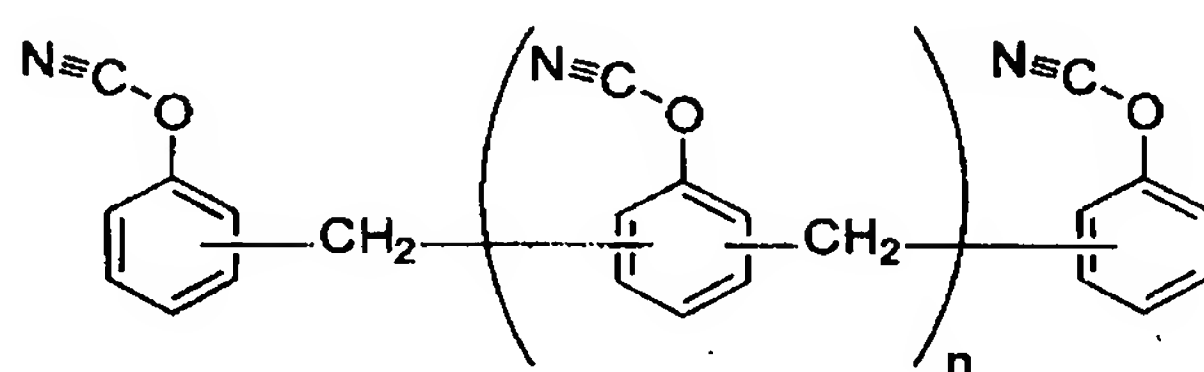
本発明の樹脂組成物ではシアネート樹脂および／またはそのプレポリマーを含有する。これにより、難燃性を向上することができる。

前記シアネート樹脂及び／またはそのプレポリマーは、例えばハロゲン化シアン化合物とフェノール類とを反応させ、必要に応じて加熱等の方法でプレポリマー化することにより得ることができる。具体的には、ノボラック型シアネート樹脂、ビスフェノール A 型シアネート樹脂、ビスフェノール E 型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノール F 型シアネート樹脂等のビスフェノール型シアネート樹脂等を挙げることができる。これらの中でもノボラック型シアネート樹脂が好ましい。これにより、架橋密度増加による耐熱性向上と、樹脂組成物等の難燃性を向上することができる。ノボラック型シアネート樹脂は、その構造上ベンゼン環の割合が高く、炭化しやすいためと考えられる。

【0010】

ノボラック型シアネート樹脂としては、例えば式 (I) で示されるものを使用することができる。

【化 1】



式 (I)

n は任意の整数

前記式 (I) で示されるノボラック型シアネート樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、500～4,500が好ましく、特に600～3,000が好ましい。ノボラック型シアネート樹脂の重量平均分子量が前記下限値未満であると機械的強度が低下する場合があります。前記上限値を超えると樹脂組成物の硬化速度が速いため保存性が低下する場合があります。前記ノボラック型シアネート樹脂は、例えば任意のノボラック樹脂と塩化シアン、臭化シアン等の化合物とを反応させることで得ることができる。

【0011】

前記シアネート樹脂の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物全体の5～60重量%が好ましく、特に15～35重量%が好ましい。前記シアネート樹脂の含有量が前記下限値未満であると高耐熱性化や低熱膨張化する効果が低下する場合があります。前記上限値を超えると架橋密度が高くなり自由体積が増えるため耐湿性が低下する場合があります。

【0012】

本発明の樹脂組成物では、実質的にハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂を用いる。これにより、吸水率を低下することができる。エポキシ樹脂としては、例えばフェノールノボ

ラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アリールアルキレン型エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらの中でもアリールアルキレン型エポキシ樹脂が好ましい。これにより、難燃性を向上することができる。
 なお、前記実質的にハロゲン原子を含まないとは、エポキシ樹脂中のハロゲン原子の含有量が例えば1重量%以下のものをいう。

【0013】

前記のエポキシ樹脂の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物全体の5～60重量%が好ましく、特に15～40重量%が好ましい。含有量が前記下限値未満であると密着性、製膜性を向上する効果が低下する場合があります、前記上限値を超えると本発明の特徴とする低熱膨張化が低下する場合がある。

10

【0014】

また、前記エポキシ樹脂は、特に限定されないが、第1のエポキシ樹脂と、前記第1のエポキシ樹脂よりも重量平均分子量の高い第2のエポキシ樹脂との混合物であることが好ましい。これにより、プレス成形時の回路埋め込み性とフロー制御との両立を図ることができる。

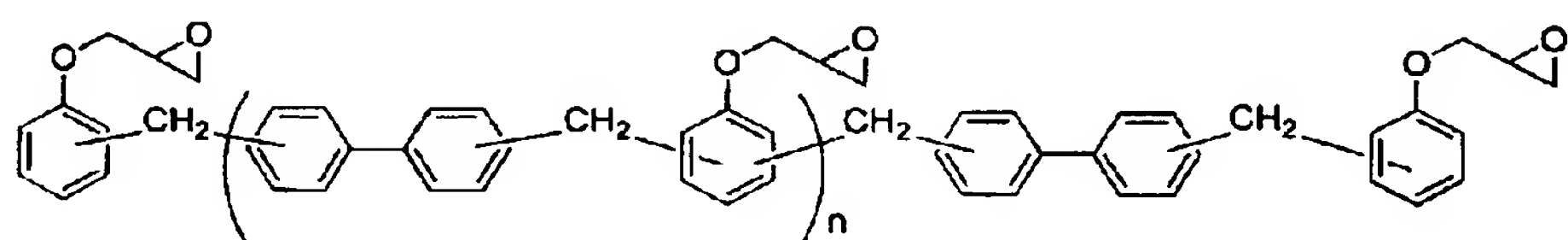
【0015】

前記第1のエポキシ樹脂としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アリールアルキレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でもアリールアルキレン型エポキシ樹脂が好ましい。これにより、難燃性、吸湿半田耐熱性を向上することができる。

20

ここで、アリールアルキレン型エポキシ樹脂とは、繰り返し単位中に一つ以上のアリールアルキレン基を有するエポキシ樹脂をいう。例えばキシリレン型エポキシ樹脂、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でもビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂が好ましい。ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂は、例えば式(11)で示すことができる。

【化2】



式(II)

30

nは任意の整数

前記式(11)で示されるビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂のnは、特に限定されないが、1～10が好ましく、特に2～5が好ましい。これより少ないとビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂は結晶化しやすくなり、汎用溶媒に対する溶解性が比較的低下するため、取り扱いが困難となる場合がある。また、これより多いと樹脂の流動性が低下し、成形不良等の原因となる場合がある。

40

【0016】

前記第1のエポキシ樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、重量平均分子量4,000以下が好ましく、特に重量平均分子量500～4,000が好ましく、最も800～3,000が好ましい。重量平均分子量が前記下限値未満であると樹脂付き金属箔にタックが生じる場合があります、前記上限値を超えると半田耐熱性が低下する場合がある。

【0017】

前記第1のエポキシ樹脂の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物全体の3～30重量%が好ましく、特に5～20重量%が好ましい。含有量が前記範囲内であると特に吸湿半田耐熱性を向上することができる。

【0018】

50

前記第2のエポキシ樹脂としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アリーラルキレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でもビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。これにより、銅箔等との密着性を向上することができる。

【0019】

前記第2のエポキシ樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、5,000以上が好ましく、特に5,000～100,000が好ましく、最も8,000～80,000が好ましい。重量平均分子量が前記下限値未満であると樹脂付き金属箔の製膜性を向上する効果が低下する場合があります、前記上限値を超えるとエポキシ樹脂の溶解性が低下する場合があります。

10

【0020】

前記第2のエポキシ樹脂の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物全体の3～30重量%が好ましく、特に5～20重量%が好ましい。含有量が前記範囲内であると特に樹脂付き金属箔作成時の製膜性、多層プリント配線版作成時の内層回路密着性を向上することができる。

【0021】

本発明の樹脂組成物では、イミダゾール化合物を含有する。これにより、樹脂組成物の絶縁性を低下することなく、前記シアネート樹脂の反応を促進することができる。

イミダゾール化合物としては、例えば、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾールおよび2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-ス-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル) -エチル-ス-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-ス-トリアジンを挙げることができる。これらの中でも脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシアルキル基およびシアノアルキル基の中から選ばれる官能基を2個以上有しているイミダゾール化合物が好ましく、特に2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾールが好ましい。これにより、樹脂組成物の耐熱性および得られる絶縁層の熱膨張を低下、吸水率を低下することができる。

20

【0022】

前記イミダゾール化合物の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物全体の0.05～5重量%が好ましく、特に0.2～2重量%が好ましい。含有量が前記範囲内であると、特に耐熱性を向上することができる。

30

【0023】

本発明の樹脂組成物は、無機充填材を含有する。これにより、低熱膨張化および難燃性の向上を図ることができる。

また、前述したシアネート樹脂及び／またはそのプレポリマー（特にノボラック型シアネート樹脂）と無機充填材との組合せにより、弾性率を向上することができる。

前記無機充填材としては、例えばタルク、アルミナ、ガラス、シリカ、マイカ等を挙げることができる。これらの中でもシリカが好ましく、熔融シリカが低膨張性に優れる点で好ましい。その形状は破碎状、球状があるが、ガラス基材への含浸性を確保するために樹脂組成物の熔融粘度を下げるには球状シリカを使うなど、その目的にあわせた使用方法が採用される。

40

【0024】

前記無機充填材の平均粒径は、特に限定されないが、0.01～5 μmが好ましく、特に0.2～2 μmが好ましい。無機充填材の粒径が前記下限値未満であるとワニスの粘度が高くなるため、樹脂付き金属箔を作製する際の作業性に影響を与える場合がある。また、前記上限値を超えると、ワニス中で無機充填材の沈降等の現象が起こる場合がある。

更に平均粒径5 μm以下の球状熔融シリカが好ましく、特に平均粒径0.01～2 μmの球状熔融シリカが好ましい。これにより、無機充填材の充填性を向上させることができる

50

。

【0025】

前記無機充填材の含有量は、樹脂組成物全体の30～70重量%が好ましく、特に40～60重量%が好ましい。含有量が前記下限値未満であると低熱膨脹化、低吸水性化する効果が低下する場合があります、前記上限値を超えると流動性の低下により成形性が低下する場合があります。

【0026】

本発明の樹脂組成物では、特に限定されないが、更にカップリング剤を含有することが好ましい。前記カップリング剤は、樹脂と無機充填材の界面の濡れ性を向上させることにより、基材に対して樹脂および充填材を均一に定着させ、耐熱性、特に吸湿後の半田耐熱性を改良するために配合する。

10

【0027】

前記カップリング剤としては、通常用いられるものなら何でも使用できるが、これらの中でもエポキシシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アミノシランカップリング剤及びシリコンオイル型カップリング剤の中から選ばれる1種以上のカップリング剤を使用すること好ましい。これにより、無機充填材の界面との濡れ性が高くでき、耐熱性をより向上することができる。

【0028】

前記カップリング剤の含有量は、特に限定されないが、無機充填材100重量部に対して0.05～3重量部好ましい。含有量が前記下限値未満であると無機充填材を十分に被覆できず耐熱性を向上する効果が低下する場合があります、前記上限値を超えると樹脂付き金属箔の曲げ強度が低下する場合があります。

20

【0029】

本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、上記成分以外の添加剤を、特性を損なわない範囲で添加することができる。添加剤としては、例えば消泡材、レベリング材等を挙げることができる。

【0030】

次に、樹脂付き金属箔について説明する。

本発明の樹脂付き金属箔は、上述の樹脂組成物を金属箔に積層して得られる。前記樹脂組成物を金属箔に積層する方法としては、例えば樹脂組成物を溶剤に溶解して樹脂ワニスとして、金属箔に塗工、乾燥する方法、樹脂組成物から得られたフィルムを張り合わせる方法等が挙げられる。これらの中でも、樹脂ワニスを金属箔に塗工、乾燥する方法が好ましい。これにより、ボイドない均一な絶縁層厚さを有する樹脂付き金属箔を得ることができる。

30

また、前記樹脂組成物で構成される層の厚さは、特に限定されないが、10～100 μ mが好ましく、特に20～80 μ mが好ましい。これにより、樹脂層の割れ発生が無く裁断時の粉落ちも少なくすることができる。

前記金属箔を構成する金属としては、例えば銅および／または銅系合金、アルミおよび／またはアルミ系合金、鉄および／または鉄系合金等が挙げられる。

【0031】

40

次に、多層プリント配線板について説明する。

本発明の多層プリント回路板は、上記樹脂付き金属箔を内層回路板の片面又は両面に重ね合わせて加熱、加圧してなる多層プリント回路板である。

前述の樹脂付き金属箔を内層回路板の片面又は両面に重ね合わせて加熱、加圧して積層板を得る。加熱する温度は、特に限定されないが、140～240℃が好ましい。加圧する圧力は、特に限定されないが、10～40kg/cm²が好ましい。

前記内層回路板は、例えば銅張積層版の両面に回路を形成し、黒化処理したものを挙げることができる。

【0032】

【実施例】

50

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例 1)

▲ 1 ▼ 樹脂ワニスの調製

ノボラック型シアネート樹脂 PT-60 (ロンザ株式会社製、重量平均分子量 2300) 12 重量%、ノボラック型シアネート樹脂 PT-30 (ロンザ株式会社製、重量平均分子量 1300) 23.5 重量%、ビスフェノール A 型、F 型混合エポキシ樹脂エピコート 4275 (J.E.R 製、重量平均分子量 57000) 12 重量%、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂 NC-3000P (日本化薬株式会社製、エポキシ当量 275) 12 重量%、イミダゾール化合物 (四国化成工業株式会社製、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール) 0.5 重量% をメチルエチルケトンに溶解、分散させた。更に、無機充填材として球状溶融シリカ SO-25H (アドマテックス株式会社製) 40 重量% およびカップリング剤としてエポキシシランカップリング剤 A-187 (日本ユニカー株式会社製) を 0.5 部添加して、高速攪拌機を用いて 10 分間攪拌して樹脂ワニスを得た。

【0033】

▲ 2 ▼ 樹脂付き金属箔の製造

上記の樹脂ワニスを厚さ 18 μm の銅箔のアンカー面に、乾燥後の樹脂厚さが 60 μm となるようコンマコーターにて塗工して銅箔付き絶縁樹脂シートを得た。

【0034】

▲ 3 ▼ 多層プリント配線板の製造

銅箔を全面エッチングしたハロゲンフリー FR-4 (住友ベークライト株式会社製 厚さ 0.2 mm) の表裏に上記銅箔付き絶縁樹脂シートの樹脂面を内側に張り合わせ、真空プレスにて圧力 2 MPa、温度 200 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間加熱加圧成形を行い、多層プリント配線板を得た。

【0035】

(実施例 2)

使用する樹脂ワニスの配合量を以下のようにした以外は、実施例 1 と同様にした。

ノボラック型シアネート樹脂 PT-30 を 35.5 重量%、ビスフェノール A 型、F 型混合エポキシ樹脂エピコート 4275 を 12 重量%、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂 12 重量%、イミダゾール化合物 (2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール) 0.5 %、球状溶融シリカ SO-25H を 40 重量% とした。

【0036】

(実施例 3)

使用する樹脂ワニスの配合量を以下のようにした以外は、実施例 1 と同様にした。

ノボラック型シアネート樹脂 PT-30 を 25 重量%、ビスフェノール A 型、F 型混合エポキシ樹脂エピコート 4275 を 12 重量%、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂 22.5 重量%、イミダゾール化合物 (2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール) 0.5 %、球状溶融シリカ SO-25H を 40 重量% とした。

【0037】

(実施例 4)

使用する樹脂ワニスの配合量を以下のようにした以外は、実施例 1 と同様にした。

ノボラック型シアネート樹脂 PT-60 を 12 重量%、ノボラック型シアネート樹脂 PT-30 を 23.5 重量%、ビスフェノール A 型、F 型混合エポキシ樹脂エピコート 4275 を 5 重量%、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂 12 重量%、イミダゾール化合物 (2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール) 0.5 %、球状溶融シリカ SO-25H を 47 重量% とした。

【0038】

(実施例 5)

使用する樹脂ワニスの配合量を以下のようにした以外は、実施例 1 と同様にした。

ノボラック型シアネート樹脂 PT-60 を 12 重量%、ノボラック型シアネート樹脂 PT

10

20

30

40

50

ー 30 を 10 重量%、ビスフェノール A 型、F 型混合エポキシ樹脂エピコート 4275 を 12 重量%、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂 25.5 重量%、イミダゾール化合物（2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール）0.5%、球状溶融シリカ SO-25H を 40 重量%とした。

【0039】

（実施例 6）

使用する樹脂ワニスの配合量を以下のようにした以外は、実施例 1 と同様にした。

ノボラック型シアネート樹脂 PT-60 を 12 重量%、ノボラック型シアネート樹脂 PT-30 を 28.5 重量%、ビスフェノール A 型、F 型混合エポキシ樹脂エピコート 4275 を 12 重量%、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂 12 重量%、イミダゾール化合物（2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール）0.5%、球状溶融シリカ SO-25H を 35 重量%とした。

10

【0040】

（実施例 7）

使用する樹脂ワニスの配合量を以下のようにした以外は、実施例 1 と同様にした。

ノボラック型シアネート樹脂 PT-60 を 5 重量%、ノボラック型シアネート樹脂 PT-30 を 10.5 重量%、ビスフェノール A 型、F 型混合エポキシ樹脂エピコート 4275 を 12 重量%、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂 12 重量%、イミダゾール化合物（2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール）0.5%、球状溶融シリカ SO-25H を 60 重量%とした。

20

【0041】

（比較例 1）

エポキシ樹脂を使用せずに、他の樹脂の配合量を以下のようにした以外は、実施例 1 と同様とした。

ノボラック型シアネート樹脂 PT-60 を 40 重量%、ノボラック型シアネート樹脂 PT-30 を 19.5 重量%、イミダゾール化合物（2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール）0.5%、球状溶融シリカ SO-25H を 40 重量%とした。

【0042】

（比較例 2）

シアネート樹脂を使用せずに、他の樹脂の配合量を以下のようにした以外は、実施例 1 と同様とした。

30

ビスフェノール A 型、F 型混合エポキシ樹脂エピコート 4275 を 43 重量%、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂 16.5 重量%、イミダゾール化合物（2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール）0.5%、球状溶融シリカ SO-25H を 40 重量%とした。

【0043】

（比較例 3）

球状溶融シリカ SO-25H を使用せずに、他の樹脂の配合量を以下のようにした以外は、実施例 1 と同様とした。

ノボラック型シアネート樹脂 PT-60 を 50 重量%、ノボラック型シアネート樹脂 PT-30 を 33 重量%、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂 16.5 重量%、イミダゾール化合物（2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール）0.5%とした。

40

【0044】

各実施例および比較例で得られた多層プリント配線板等について、次の評価を行った。得られた結果を表 1 に示す。

▲ 1 ▼ 難燃性

難燃性は、多層プリント配線板の銅箔を全面エッチングし、UL-94 規格、垂直法により測定した。

【0045】

▲ 2 ▼ ガラス転移温度

50

銅箔付き絶縁シート2枚の樹脂面を内側にはり合わせ、真空プレスにて圧力2 MPa、温度200℃で2時間加熱加圧成形を行い、銅箔を全面エッチングし絶縁樹脂硬化物を得た。

得られた絶縁樹脂硬化物から10 mm×30 mmのテストピースを切り出し、DMA (TAインスツルメント(株)製)を用いて5℃/分で昇温し、tan δのピーク位置をガラス転移温度とした。

【0046】

▲3▼線膨張係数

銅箔付き絶縁シート2枚の樹脂面を内側にはり合わせ、真空プレスにて圧力2 MPa、温度220℃で1時間加熱加圧成形を行い、銅箔を全面エッチングし絶縁樹脂硬化物を得た。

10

得られた絶縁樹脂硬化物から4 mm×20 mmのテストピースを切り出し、TMA (TAインスツルメント(株)製)を用いて線膨張係数を10℃/分で測定した。

【0047】

▲4▼成形性

内層回路板試験片(銅箔厚み35 μm、L/S=120/180 μm、クリアランスホール1 mmφ、3 mmφ、2 mmスリット)の表裏に銅箔付き絶縁シートを上述の条件で加熱加圧成形を行い、銅箔を全面エッチング後、目視にて成形ボイドの有無を観察した。

【0048】

▲5▼吸湿半田耐熱性

20

多層プリント配線板より50 mm×50 mmのサンプルピースを切り出し、片面およびもう片面の1/2の銅箔をエッチングし除去した。125℃のプレッシャークッカーで2時間処理した後、260℃の半田槽に銅箔面を下にして180秒浮かべ、ふくれ・はがれの有無を確認した。

【0049】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配合	シアネート樹脂 PT-60	12%	-	-	12%	12%
	シアネート樹脂 PT-30	23.5%	35.5%	25.0%	23.5%	10.0%
	エポキシ樹脂 エピコート4275	12%	12%	12%	5%	12%
	エポキシ樹脂 NC-3000P	12%	12%	22.5%	12%	25.5%
	イミダゾール キュアゾール 2PHZ	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
	無機充填材 SO-25H	40%	40%	40%	47%	40%
評価	難燃性(UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	ガラス転移温度(°C)	250	250	210	250	200
	線膨張係数(ppm)	30	30	35	23	38
	成形性(ボイドの有無)	無	無	無	無	無
	吸湿半田耐熱(ふくれ・はがれの有無)	無	無	無	無	無

10

		実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
配合	シアネート樹脂 PT-60	12%	5%	40%	0%	50%
	シアネート樹脂 PT-30	28.5%	10.5%	19.5%	0%	33%
	エポキシ樹脂 エピコート4275	12%	12%	-	43%	
	エポキシ樹脂 NC-3000P	12%	12%	-	18.5%	18.5%
	イミダゾール キュアゾール 2PHZ	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
	無機充剤 SO-25R	35%	60%	40%	40%	0%
評価	難燃性(UL-94)	V-0	V-0	V-0	全焼	V-0
	ガラス転移温度(°C)	260	180	>350	150	>350
	線膨張係数(ppm)	33	18	20	50	50
	成形性(ボイドの有無)	無	無	無	無	無
	吸湿半田耐熱(ふくれ・はがれの有無)	無	無	有	無	有

20

【0050】

表から明らかなように、実施例1～7は、難燃性に優れ、耐熱性、低膨脹性に優れていた。

30

また、実施例1～7は、成形性、吸湿時の半田耐熱性にも優れていた。

【0051】

【発明の効果】

本発明によれば、ハロゲン化合物およびリン化合物を使用せずに優れた難燃性を有し、高耐熱性、低膨張率である樹脂組成物、樹脂付き金属箔および多層プリント配線板を得ることができる。

また、特定のシアネート樹脂を用いた場合、特に膨張率を低下することができる。

また、特定のエポキシ樹脂を用いた場合、特に吸湿半田耐熱性に優れることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AA01B AA20 AB01A AB17 AB33A AH07B AK51B AK53B AL05B BA02
CA23 CA23B EH46 EJ15 EJ17 EJ42 GB43 JA02 JA07B JD15
JJ03 JJ07 YY00B
4J036 AD08 AE05 AF05 AF06 DC30 DC41 FA05 JA08 KA01
5E346 AA12 AA22 AA32 CC02 CC09 CC16 CC32 DD02 DD12 DD32
EE09 EE13 EE18 GG22 GG28 HH13 HH31